



NORMA TÉCNICA

L5.721

Jun/1985
8 PÁGINAS

Determinação da demanda química de oxigênio pelo método colorimétrico: método de ensaio

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Avenida Professor Frederico Hermann Jr., 345
Alto de Pinheiros CEP 05459-900 São Paulo SP
Tel.: (11) 3133 3000 Fax.: (11) 3133 3402

<http://www.cetesb.sp.gov.br>

C E T E S B	DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO Método de ensaio	15.721 JUN/85
-------------	--	------------------

<u>Sumário</u>	<u>Página</u>
1 Objetivo	1
2 Definições	2
3 Aparelhagem	2
4 Execução do ensaio	3
5 Resultados	5
6 Anexo A.....	6
7 Anexo B	8

1 OBJETIVO

Esta Norma prescreve o método para a determinação da demanda química de oxigênio em amostra de corpos d'água, águas residuárias domésticas e industriais através do método colorimétrico (refluxo fechado).

1.1 Interferentes e limitações

1.1.1 Compostos alifáticos de cadeia linear tem oxidação mais efetiva com a adição de sulfato de prata (Ag_2SO_4) como catalisador.

1.1.2 Brometos, Cloretos e Iodetos formam precipitados com Ag_2SO_4 , os quais são oxidados parcialmente.

1.1.3 Haletos interferem e podem ser eliminados ou minimizada a sua interferência com a adição de sulfato mercúrico (HgSO_4) antes do refluxo. Para concentrações de cloretos até 2.000 mg/l adiciona-se sulfato mercúrico na proporção de HgSO_4 :Cl de 10:1.

Nota: Para amostras com concentrações de cloretos acima de 2.000 mg/l esta metodologia não deverá ser utilizada.

1.1.4 Nitritos (NO_2^-) resultam em um valor de DQO de 1,1 $\text{mgO}_2/\text{mgNO}_2^-$ -N Essa interferência é eliminada, adicionando-se 10 mg de ácido sulfônico para cada mgNO_2^- -N presente na alíquota da amostra usada.

1.1.5 Redutores inorgânicos tais como: ferro II, sulfeto, manganês II são oxidados quantitativamente nas condições de teste. Nestas condições pode-se fazer um cálculo da oxidação estequiometricamente, desde que saibamos a concentração inicial destes interferentes.

1.1.6 Resíduos que possuam cromo hexavalente interferem e devem ser calculados estequiometricamente desde que saibamos a concentração inicial deste interferente.

1.1.7 Resíduos que possuam concentrações de metais que produzam colorações que absorvam na faixa de trabalho, inviabilizam a utilização do método colorimétrico.

2 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma é adotada a seguinte definição.

2.1 Demanda química de oxigênio

É a medida de oxigênio equivalente à matéria orgânica contida na amostra a qual é suscetível de oxidação por um agente químico fortemente oxidante.

3 APARELHAGEM

3.1 Vidraria, materiais e equipamentos.

3.1.1 Pipetas volumétricas, classe A de diversos volumes.

3.1.2 Balões volumétricos de diversos volumes.

3.1.3 Ampolas de vidro borossilicato, capacidade de 20 ml, \emptyset aproximadamente de 21 mm.

3.1.4 Maçarico de bico fino para fechamento das ampolas.

3.1.5 GPL e oxigênio para uso no maçarico.

3.1.6 Estufa para operar à temperatura de $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$.

3.1.7 Espectrofotômetro com adaptação para que sejam feitas leituras diretamente nas ampolas.

3.1.8 Estante de aço inox para suporte das ampolas.

3.2 Reagentes

3.2.1 Solução de digestão: dissolver 10,216 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) p.a.ACS (previamente seco a 105°C por 2 horas) e 33,3 g de sulfato mercúrico (HgSO_4) p.a.ACS em uma solução previamente preparada de 167 ml de ácido sulfúrico p.a.ACS em 500 ml de água destilada; completar o volume com água destilada a 1000 ml.

3.2.2 Solução catalítica: dissolver 9,9 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4) p.a.ACS ou 7,4g de óxido de prata (Ag_2O) p.a.ACS em 1000 ml de ácido sulfúrico conc.p.a.ACS.

3.2.3 Solução padrão de DQO: dissolver 0,850 g de biftalato de potásio ($\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK}$) p.a.ACS, previamente seco em estufa a 105°C por duas hora, em água destilada, avolumando a 1000 ml. Valor teórico de DQO = 1000 mg/l O_2 ou 1 ml = 1 mgO_2 .

4 EXECUÇÃO DO ENSAIO

4.1 Coleta de amostras

As amostras deverão ser coletadas de preferência em frasco de vidro. Verificar a instabilidade da amostra se a coleta for prolongada. Se a demora for inevitável, preservar a amostra acidificando-a à pH 2 com H_2SO_4 conc. p.a.ACS. Misturar as amostras contendo sólidos sedimentáveis com um homogeneizador para se obter uma amostragem representativa. Fazer diluições preliminares em efluentes contendo altas concentrações de matéria orgânica para reduzir o erro inerente à medida de pequenos volumes de amostras.

4.2 Procedimento

4.2.1 Utilização do espectrofotômetro

Utilizar o espectrofotômetro (item 3.1.7), seguindo as orientações contidas no manual.

4.2.1.1 Ajustar o comprimento de onda em 600 nm.

4.2.1.2 Utilizar a ampola contendo a prova em branco para ajuste em 100% de transmitância ou zero de absorbância.

4.2.2 Processamento da amostra.

4.2.2.1 Em uma ampola de vidro (item 3.1.3) adicionar 5,0 ml da amostra bem homogeneizada (ou uma alíquota previamente diluída).

4.2.2.2 Juntar 3,0 ml da solução de digestão (item 3.2.1) e homogeneizar.

4.2.2.3 Adicionar, em seguida 7,0 ml da solução catalítica (item 3.2.2) lentamente pelas paredes da ampola (abaixo do estreitamento do pescoço), fechando-a imediatamente com o maçarico, sem agitar as duas fases líquidas. Esfriar e misturar o conteúdo, com cuidado.

Nota: Nesta operação é imprescindível o uso de equipamentos de proteção individual, tais como:

- máscara facial, luvas de raspa de couro e aventual.

4.2.2.4 Preparar duas ampolas como branco (5,0 ml de água destilada mais os reagentes indicados para amostra).

Nota: Preparar três padrões para aferir a curva de calibração diariamente.

4.2.2.5 Transferir as ampolas para a estufa (item 3.1.6), mantendo-as por duas horas à temperatura de $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$.

4.2.2.6 Retirar da estufa e esfriar à temperatura ambiente.

4.2.2.7 Examinar cada ampola, verificando se há material em suspensão; caso houver, centrifugar a ampola levemente, sem abrí-la.

4.2.2.8 Fazer a leitura em % de transmitância ou absorbância em espectrofotômetro (item 3.1.7) a 600 nm.

4.2.3 Construção da curva de calibração.

4.2.3.1 Preparar soluções padrão de várias concentrações, fazendo diluições da solução padrão (3.2.3) em balão volumétrico, conforme a Tabela 1.

TABELA 1 - Preparo de soluções padrão

ml solução padrão diluído à 200 ml	mg/l O ₂
0	0 (branco)
4,0	20
20,0	100
60,0	300
100,0	500
140,0	700
160,0	800

4.2.3.2 Tratar cada uma dessas soluções conforme os itens 4.2.2.1 a 4.2.2.8, utilizando o branco para ajustar o 100% de transmitância.

4.2.3.3 Construir uma curva %Txmg/l O₂, utilizando papel monolog, e a partir desta curva elaborar uma tabela %Txmg/l O₂.

Nota 1: Opcionalmente pode-se fazer a regressão linear dos pares absorvância/concentração, e com a equação obtida elaborar uma tabela.

Nota 2: A curva de calibração vale para um determinado aparelho, e deve ser feita nova curva cada vez que forem preparados ou utilizados novos reagentes, ou for feita alguma alteração no aparelho.

5 RESULTADOS

5.1 Expressão do resultado

5.1.1 A concentração é dada por:

$$\text{mg/l O}_2 = \frac{\text{mgO}_2 \text{ no volume final } \times 1000}{\text{ml amostra}}$$

5.1.2 O resultado é expresso em n^os inteiros.

5.2 Precisão e Exatidão

6.2.1 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" 16^a edição, quarenta e oito amostras sintéticas contendo ftalato ácido de potássio e cloreto de sódio foram testadas em cinco laboratórios. Para uma média de valor de DQO igual a 193 mgO₂/l e na ausência de cloreto, obteve-se um desvio padrão de ± 17 mg/l O₂ (desvio padrão relativo = 8,7%). Para uma média de valor de DQO igual a 212 mg/l O₂ e 100 mg/l Cl, o desvio padrão foi de ± 20 mg/l O₂ (desvio padrão relativo = 9,6%).

5.2.2 O limite de detecção estatístico, obtido com a ampola é de 17 mg/l O₂.

ANEXO A - USO E VERIFICAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETROA-1 Uso adequado e cuidados com o espectrofotômetro.

A-1.1 Reajustar a Transmitância 100% ou Absorbância zero cada vez que for mudado o comprimento de onda.

A-1.2 Antes de passar para outro comprimento de onda, girar o botão controle de luz em sentido anti-horário.

A-1.3 Quando se operar a um comprimento de onda fixo durante um longo período, verificar ocasionalmente o ajuste em 100%T ou zero A.

A.1.4 Os tubos calibrados devem ser manuseados com cuidado para não riscá-los.

A-1.5 Os tubos calibrados devem ser lavados com detergente comum, enxaguados com água e água destilada e secos na estufa. Tubos em uso há muito tempo podem ser limpos com mistura sulfocrômica.

A-2 Verificação do desempenho do espectrofotômetro.

A-2.1 Verificar ocasionalmente o seletor de comprimento de onda, procedendo conforme instruções do manual do aparelho, a saber:

- Colocar o seletor em 500 nm, sem tubo no aparelho e com a tampa fechada.
- Ajustar o zero.
- Colocar no aparelho um tubo com água destilada, fechar a tampa e ajustar a Transmitância em 100%.
- Substituir a água destilada por uma solução de cobalto, e ler a % Transmitância.
- Solução de cobalto: Dissolver 22-23 g $\text{CoCl}_2 \cdot \text{p.a}$ em ácido clorídrico 1% e completar o volume até 1000 ml, em balão volumétrico, com ácido clorídrico 1%.
- Repetir os itens anteriores para 505, 510, 515 e 520 nm. O seletor está em ordem se a % Transmitância entre 505 e 515 nm for menor.

A-2.2 Verificar ocasionalmente a escala.

- Colocar o seletor em 510 nm, sem tubo no aparelho e com a tampa fechada.

- Ajustar o zero.
- Colocar no aparelho um tubo com água destilada, fechar a tampa e ajustar a Transmitância em 100% ou Absorbância em zero.
- Substituir a água destilada por uma solução de cobalto e ler a Absorbância (A_1).
- Diluir a amostra com igual volume de água destilada e ler a Absorbância (A_2).
- Diluir a amostra diluída com igual volume de água destilada e ler a Absorbância (A_4).

A escala está correta se $A_4 = \frac{A_2}{2} = \frac{A_1}{4}$

ANEXO B - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

B-1 - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard methods for the examination of water and wastewater. 16 ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1971 .

B-3 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Manual of methods for chemical analysis of water and wastes. março 1979.

REVOGADA